14-10-2008

Chapitre III

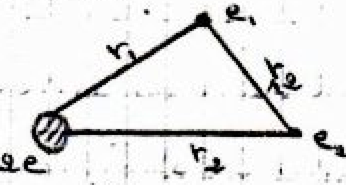
Les atomes polyélectroniques

• La chose le plus importante qu'il reste à faire est de voir si le dernier modèle retenu (Modèle ondulatoire) vérifié pour les atomes polyélectriques.

• Pour vérifié cela, il faut en se servant des formules précédentes.

1°/ Atome d'Helium (He ($Z=2$)) :

$^{4}_{2}H$, $Z=2$; $2e^-$



• Dans ce cas on a deux interactions :

- noyau - e^- : c'est une attraction.
- e^- - e^- : c'est une répulsion.

• $E_p = r = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{2e^-}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\right)$.

$$\boxed{E_p = \frac{qq'}{4\pi\varepsilon_0 r}}$$

• $$\hat{H} = \underbrace{-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right)}_{\hat{H}_1} \underbrace{-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\right)}_{\hat{H}_2} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}}_{\hat{H}_{12}}$$

• $\hat{H}\Psi = E\Psi$ devient complexe à résoudre d'où la nécessité de faire des approximations.

• **1ère approximations** : on néglige les répulsions entre les e^-. Les deux e^- sont donc indépendant on a alors deux équations :

- $\hat{H}_1\Psi_1 = E_1\Psi_1$ et $\hat{H}_2\Psi_2 = E_2\Psi_2$.



• On a deux équations identiques à celle des hydrogénoïdes on obtient donc :

• $E_1 = E_2 = E_{hydrogénoïde} = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2}$

• $E_1 = -13,6 \times \frac{4}{1} = -54,4\ ev$.

• $E_2 = -13,6 \times \frac{4}{1} = -54,4\ ev$.

• l'énergie totale de l'He à l'état fondamentales est :

$$E_T = -108,8\ ev$$

• Cette valeur est très différente de la valeur experimentale -79,4 ev, on peut donc on conclure que l'on ne peut se permettre de négliger les interactions autre les e-.

2ème approximation de SLATER : lorsqu'il y a un seul e- (e_1 par exemple) il est soumis à l'attraction de la charge Z_e du noyau.

Z • Noyau e-

• Lorsqu'il y a 2e- (e_1 et e_2 par exemple) ou la présence de e_1 entre le noyau et e_2 l'action du noyau sera affaiblit pour e_2. C'est ce qu'on appelle l'effet écran. La charge du noyau sera équivalante à une charge effective $Z^*_e < Z_e$

Z^*_e : charge fictive ou apparente.

• On dit que e_1 fait écran sur e_2, e_1 absorbe une partie de la charge Z_e.

Z_e e_1 e_2

• Règle de SLATER :

$Z^* = Z - \sigma$. • $E_i = -13,6 \cdot \frac{Z^{*2}}{n^2}$.

• σ : constante d'écran.

• pour He, $Z = 2$; $\sigma = 0,31$ interaction (1s-1s).



• $E_1 = E_2 = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^2} = -13,6 \; \frac{(2-0,31)^2}{1^2}$.

$= -38,84 \; ev$

• $E_T (He) = E_1 + E_2 = -77,7 \; ev$.

• Cette valeur est donc proche de la valeur expérimentale.

2°/ Atomes à plusieurs e⁻ :

• Les atomes contiennent plus d'e⁻ que de l'He, l'éq de Schrödinger est encore plus difficile à resoudre.

. On utilise aussi l'approximation de SLATER Dans ce cas chaque e⁻ i de l'atome peut être décrit indépendament par une fct d'onde Ψ_i et pour tenir compte de l'influence des autres é j (plusieurs électron), on considérera que l'e⁻ i n'est pas soumis à la charge reelle du noyau fictive Z^*_ie telleque Z^*_i : $\quad Z^*_i < Z$.

$$Z^*_i = Z - \sum_{j \neq i} \sigma_j$$

σ_j : constante d'écran d'un e⁻ sur l'e⁻ i ; on a donc pour chaque e⁻ i :

$$E_i = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \quad \text{et} \quad E_T = \sum E_i$$

Remarque :

. SLATER remplace n par n*, nombre quantique principale apparent le calcul de Z^*_i et n* necessite la connaissance de la configuration électronique de l'atome.

3°/ Configuration électronique :

. des atomes c'est la façon dont les Z e⁻ son distribués dans les orbitales.

. l'atome est constitué de plusieurs niveaux énergétique définit par les nombres quantiques n, l, m.

. Chaque O.A est représenté une case quantique ; elle peut alors contenir :

- Soit 0e⁻ : c'est une lacune électronique

* 1e⁻ : c'est un e⁻ célibataire.

* 2e⁻ : c'est un doublet.

. Exemple :

. 1s ☐ 1.OA $n=1$; $l=0$; $m=0$.

. 2s ☐ 1.OA $n=2$; $l=0$; $m=0$.

. 2p ☐☐☐ 3.OA $n=2$; $l=1$; $m = \begin{cases} -1 \\ 0 \\ 1 \end{cases}$.

. 3d ☐☐☐☐☐ 5.OA $n=3$; $l=2$; $m = -2, -1, 0, 1, 2$.

. 4F ☐☐☐☐☐☐☐ 7.OA $n=4$; $l=3$; $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

. Dans chaque sous-couche, définit par la valeur de l, le nombre d'orbitale est égale au nombre de valeurs possibles de m.

. $l=0$ ⇒ $m=0$ → 1 orbitale (s).

. $l=1$ ⇒ $m = -1, 0, 1$ → 3 orbitales (p).

. $l=2$ ⇒ $m = -2, -1, 0, 1, 2$ → 5 orbitales (d).

. $l=3$ ⇒ $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ → orbitales (f).

3°/ Configuration éléctronique des atomes

a) principe d'exclusion de Pauli.

Deux e⁻ d'un atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques tous identiques

-Exemple :

$2s^1$ [↑] 1e⁻ célibataire

$2s^2$ [↑↓] (1) (2) 2e⁻ appariée, leur spin sont antiparallèles

↑ $s = 1/2$ et ↓ $s = -1/2$



• (1) $n=2$, $\ell=0$, $m=0$, $s=1/2$.

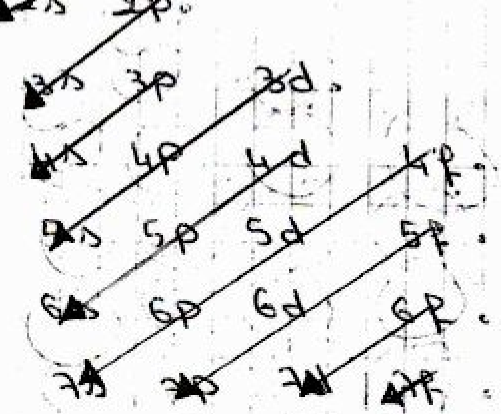
• (2) $n=2$, $\ell=0$, $m=0$, $s=-1/2$.

b) - <u>Principe de stabilité Règle de Klechkowsky.</u>

• Les e⁻ occupent les O.A les plus stables, c.à.d celles de plus basses énergies.

• Dans un atome, l'ordre de remplissage des O.A est celui pour lequel la somme $(n+\ell)$ est croissant. Si 2 O.A ont le même $(n+\ell)$ on remplie en premier celui qui a n petit.

• $n=1$ (K) 1s.
• $n=2$ (L) 2s 2p.
• $n=3$ (M) 3s 3p 3d.
• $n=4$ (N) 4s 4p 4d 4f.
• $n=5$ (O) 5s 5p 5d 5f.
• $n=6$ (P) 6s 6p 6d 6f.
• $n=7$ (S) 7s 7p 7d 7f.



• <u>Une couche est saturée par $2n^2$ e⁻</u>

$E_{n,\ell}$

4p, 3d, 4s } N

3p, 3s } M (avec 3d)

2p, 2s } L

1s } K

c) - <u>Règle de Hund:</u>

Les e⁻ se placent d'abord à raison de un par case, et ne s'apparient en doublet que s'ils sont plus nombreux que les...

. les e⁻ célibataires doivent être maximales dans une m̂ sous-couche.

$2p^3$ [↑|↑|↑] Vraie (A) [↑↓|↑|] faux B

. l'énergie de l'état (A) est inferieure à celle de l'état (B)

. les régles données ci-dessus correspondent à l'état fondamental est non excite.

. un atome est dit à l'état excité lorsque l'un de ses e⁻ passe d'1 niveau à un niveau superieur, son énerg est supérieure à celle de l'état fondamental

Exemple :

. $_6C$; Z = 6.

. $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$.

. Etat fondamental : [↑↓] [↑↓] [↑|↓|]

. Etat excité : [↑↓] [↑] [↑|↑|↑]

d) Exemples et exceptions :

. Li ; Z = 3 ; $1s^2$ $2s^1$.

. B ; Z = 5 ; $1s^2$ $2s^2$ $2p^1$.

. F ; Z = 9 ; $1s^2$ $2s^2$ $2p^5$.

. N ; Z = 11 ; $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^1$.

. K ; Z = 19 ; $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^1$.

. Sb ; Z = 51 ; $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^6$ L $5s^2$ $5p^3$

. Il existe des exceptions ou ces régles ne sont pas respectées en raison essentiellement du voisinage des niveaux : 4s3d et 5s4d.

. $_{20}Ca$: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^2$ $4s^2$.

. $_{21}Sc$: " " " " " " $3d^1$.

. $_{22}Ti$: " " " " " " $3d^2$.

. $_{23}V$: " " " " " " $3d^3$.



• $_{24}Cr$: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^4$ .. (fausse)

$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^1$ $3d^5$ .. (correcte)

• $_{25}Mn$: .. .. $4s^2$ $3d^5$

• $_{26}Fe$: .. .. $4s^2$ $3d^6$.

• $_{27}Co$: .. .. $4s^2$ $3d^7$.

• $_{28}Ni$: .. .. $4s^2$ $3d^8$.

• $_{29}Cu$: .. .. $4s^2$ $3d^9$.

exception ↓

.. .. $4s^1$ $3d^{10}$.

• Cet irrégularité est dûe au fait que l'atome gagne en stabilité lorsque la sous-couche d est à moitié remplie ou totalement remplie.

✳ e) - Calcul des charges apparentes : Z_i^*

On a vue que la charge effective Z_i^*, pour une e^- i est donnée par :

$$\boxed{Z_i^* = Z - \sum_j \sigma_j}$$

• Où σ_j est la constante d'écran dûe à un e- j, sur l'e- i, pour calculer Z_i^*, Slater a classé les e- d'un atome en groupes.

e- : (1s), (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s; 5p)

groupe : 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 .

• et a proposé des valeurs pour les constantes d'écran σ_j .

- si : j > i ⇒ $\sigma_j = 0$. ⊛) i) j $\sigma_j = 0$

- si : j = i ⇒ $\sigma_j = 0,35$ sauf pour i = j = 1 alors $\sigma_j = 0,31$ ⊛) i j $\sigma_j = 0,35$

- si : j < i ⇒ $\sigma_j = 1$ sauf dans le cas i ∈ à (s ou p) avec $\Delta n = 1$, alors $\sigma_j = 0,85$. ⊛ j)) i $\sigma_j = 1$

• Les règles peuvent être données sous forme de tableau.



i \ j	(1s)	(2s,2p)	(3s,3p)	(3d)	(4s,4p)	(4d)	(4f)	(5s,5p)
(1s)	0,31	0	0	0	0	0	0	0
(2s,2p)	0,85	0,35	0	0	0	0	0	0
(3s,3p)	1	0,85	0,35	0	0	0	0	0
(3d)	1	1	1	0,35	0	0	0	0
(4s,4p)	1	1	0,85	0,85	0,35	0	0	0
(4d)	1	1	1	1	1	0,35	0	0
(4f)	1	1	1	1	1	1	0,35	0
(5s,5p)	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

• Pour améliorer la concordance entre les énergie réelles et les énergies calculées, SLATER introduit le nombre quantique apparent n^*. dont voice les valeur.

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

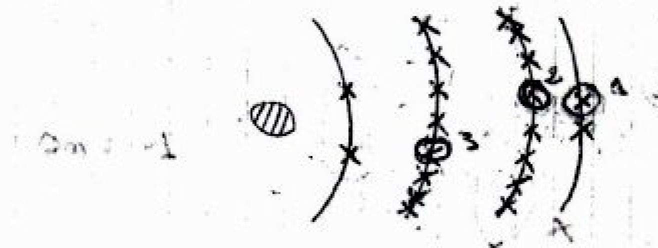
Exemple . Calcul de E_I de Ca (z=20) :

$$E_i = -13,6 \times \frac{Z_i^{*2}}{n^{*2}}$$

. conf élect : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

. Groupe de SLater : $(1s^2)$ $(2s^2 2p^6)$ $(3s^2 3p^6)$ $(4s^2)$.
1 2 3 4

. on calcule Z^* pour chaque e⁻ Pour ce faire on respecte les groupes de SLater et on commence par la couche externe



$Z^* = Z - \Sigma\, i_j$

$i = j \longrightarrow 0,35$

$i \rangle j \longrightarrow 0,85$

• Pour un e⁻ 4s :

• $Z^*_{4s} = 20 - (1 \times 0,35) - (8 \times 0,85) - (8 \times 1) - (2 \times 1) = 2,85$

• $E_i(4s) = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13,6 \times \frac{(2,85)^2}{(3,7)^2} = -8,07\,eV$

• Pour un e⁻ (3s 3p) :



• $Z_i^*(3s3p) = 20 - (7 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) = \boxed{8,75}$

• $E_i(3s3p) = -13,6 \times \frac{(8,75)^2}{3^2} = \boxed{-115,69 \text{ ev}}$

★ Pour un e⁻ (2s2p) :

• $Z_i^*(2s2p) = 20 - (7 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = \boxed{15,85}$

• $E_i(2s2p) = -13,6 \times \frac{(15,85)^2}{2^2} = \boxed{-854,15 \text{ ev}}$

★ Pour un e⁻ (1s) :

• $Z_i^*(1s) = 20 - (1 \times 0,31) = 19,69$

• $E_i(1s) = -13,6 \times \frac{(19,69)^2}{1^2} = -5272,67 \text{ ev}$

• L'energie totale de l'atome de Ca sera :

$E_T = 2 \times E_i(1s) + 8 \times E_i(2s2p) + 8 \times E_i(3s3p) + 2 E_i(4s)$.

$= (2 \times 5272,67) - (8 \times 854,15) - (8 \times 115,69) - (2 \times 8,07)$

$= -18320 \text{ ev} = \boxed{-18,32 \text{ Kev}}$

<u>Conclusions</u> : • les valeurs des énergies calculés par l'application de SLATER sont proches des valeurs experimentales.

